

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-296078

(43)Date of publication of application : 10.11.1998

(51)Int.Cl.

B01J 20/20

B01D 53/56

B01D 53/81

C10B 57/00

(21)Application number : 09-106265 (71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 23.04.1997 (72)Inventor : KAMIYAMA HISAAKI  
UEDA HARUHISA

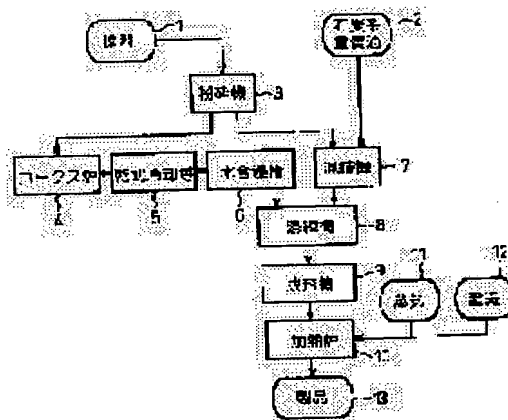
## (54) METHOD FOR MANUFACTURING ACTIVE COKE WITH HIGH STRENGTH AND HIGH ADSORPTIVE ACTIVITY

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the strength and the adsorptive performance by mixing fine coke dust with a specified moisture with coal dust obtained by adding a specified amount of coal heavy oil with a specific viscosity to the coal dust with a specified grain size, at a specified mixing ratio, when molding a mixed coal of a double layer structure with a specified average diameter to be pressed into a raw material with a specified diameter and further, activating the raw material through carbonization at a high temperature.

**SOLUTION:** Several different types of coal 1 are crushed using a crusher 3 and the crushed coals are loaded into a coking furnace 4 and further, are carbonized upto such a state that no gas is generated.

After that, the carbonized coals are loaded into a dry cooling tower 5 and then are quenched to recover underwater a fine coke dust with a grain diameter of 200  $\mu$ m and classified to set its impregnation moisture to 10-20% in a moisture impregnating tank 6. In addition, several different types of coal dust crushed to the grain diameter of 50  $\mu$ m or less using the crusher 3 are mixed so that the fluidity is 2-3. Further, a coal heavy oil 2 with a viscosity of 50 cp or less at 80° C is added to the coal dust at an addition rate of 10-30% for the weight of carbon, and this mixture is introduced into a kneader 7. The fine coke dust and the coal dust are kneaded by a kneader 8 at a mixing ratio of (8:2)-(6:4) to obtain the molded mixed coal of a double structure with an average diameter of 0.5-2 mm which comprises a coal sticking to a coke surface layer. Further, this molding is formed into a column with a diameter of 10-20 mm under pressure using a molding machine 9 and is activated through carbonization at a high temperature at a heading furnace 10.



## LEGAL STATUS

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-296078

(43) 公開日 平成10年(1998)11月10日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

B 0 1 J 20/20

B 0 1 J 20/20

E

B 0 1 D 53/56

C 1 0 B 57/00

F

53/81

B 0 1 D 53/34

1 2 9 A

C 1 0 B 57/00

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平9-106265

(22) 出願日

平成9年(1997)4月23日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 神山 久朗

愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社名古屋製鐵所内

(72) 発明者 上田 晴久

愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社名古屋製鐵所内

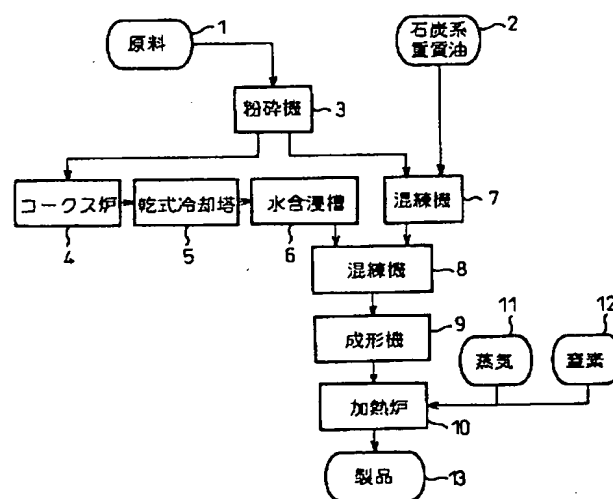
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54) 【発明の名称】 高強度、高吸着能を有する活性コークスの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 乾式脱硫脱硝プロセスにおける吸着剤として、高強度、高吸着性を有する活性コークスを製造する。

【解決手段】 数種類以上の石炭を配合粉碎し、コークス炉挿入後ガス発生がない状態まで乾留した後、乾式急速冷却させ、微粉のみを分級水中回収してコークス部含浸水部を特定量としたものと、特定石炭流動度からなる数種の石炭を微小粉碎し、これに石炭系で特定粘度の重質油を添加混合したものを所定比で混合してコークス表層に石炭を付着させた2層構造の混合炭を形成し、この混合炭を加圧成形して10~20mmの径を有する成形原料となし、その後に高温乾留賦活を行う。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 数種類以上の石炭を配合粉碎し、コークス炉に挿入し、ガス発生がない状態まで乾留した後、乾式で急速冷却させて200ミクロン以下の微粉のみを分級水中回収し、該コークス微粉部に含浸する水分を10～20%の範囲としたものと、石炭流動度が2～3の範囲になるよう数種の石炭を粒度50ミクロン以下に粉碎した石炭粉に80℃で50cp以下の粘性を有する石炭系重質油をカーボン重量に対し10～30%添加混合したものを、前記含水コークス粉と石炭系の重質油の付着したコークス粉が8対2から6対4の割合になるよう混合させることにより、コークス表層に石炭を付着させた2層構造の0.5～2mmの平均径を有する混合炭を形成し、該混合炭を加圧成形し10～20mmの径を有する成形原料となし、続いて高温乾留賦活を行うことを特徴とする高強度、高吸着能を有する活性コークスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、乾式脱硫脱硝プロセスにおける吸着剤として高強度、高吸着能を有する活性コークスの製造法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 直近の硫黄酸化物、窒素酸化物の排出制限の強化が地球環境上からも必須となってきた。これに伴い、従来脱硫・脱硝は湿式法でおこなわれていたが、石膏や硫酸の副産物の再処理が必要なことや、高効率かつ設置箇所の制約回避から、炭素系や金属触媒等の乾式かつ移動層式流動層型に移行しつつある。移動層型脱硫脱硝は、従来の固定層式とは比べ物にならない耐摩耗性・耐衝撃強度と相反する高吸着能が必要不可欠となる。この乾式脱硫脱硝用活性炭には、特公昭62-51885号公報のように活性度の高いコークスと数種の石炭に粘結剤を添加し強度調整後炭化賦活をするもの、特開平5-105415号公報で酸素濃度、温度を制御し予備乾留した半成コークスと粘結炭とを加え成形乾留をするもの、特開平4-219308号公報のように成形コークスに温度を加え亜硫酸ガスと接触させ脱硝能の高い活性炭を製造するもの、特公平2-48294号公報のようにロガ強度を一定値になるように成形したものを、続いて硫酸等で処理乾留し活性コークスを製造するもの等が実用化あるいは開発されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記活性炭製造プロセスにおいては以下のような課題がある。予備処理を行い、被表面積が大きくなるようロガ強度を20～30%の最適値にしたとしても、石炭自身のバラツキも大きくかつ回転摩耗を表現するロガ強度では、吸着能も兼ね備えた性能を確保した活性炭の製造は困難であり、非定常時の温度変化等による粉化や結晶質成分の析出による吸

着能低下を回避できる活性炭が製造できなかった。また、この時の予備乾留は、同一炭種内、同一ロット内でも揮発成分や流動度が変化することも多く、処理経過時間で予備乾留後の状態が変化することもあり、数種類の石炭種毎の処理では、上記変動を押さえられない場合も生じていた。これに加え、硫黄分等を吸着させ、活性炭細孔径、面積を向上させる方法があるが、吸着能は向上するもの、強度劣化は大きくなって粉化しやすくなり、長期にわたり流動層、移動層のような過酷な摩耗衝突がある場所では、摩耗が多く所要量も増大して経済性も低下し、また硫黄分のハンドリングはプロセスの複雑化をもたらし、脱硫・脱硝用原料製造で硫黄分の排出が行われることになり、従って上記方法は現状の地球環境調和の流れに反する方法であった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 前述したように、同一銘柄の石炭でさえも揮発分や流動度や灰分等の成分変動があり単一炭種でもたとえばロガ強度のような指標でも、最適値範囲にいれるのは難しい。特に原料を諸外国に頼っている日本においては炭種かつ成分を限定した入荷は非常に難しく、しかも、予備乾留炉内である範囲の値になるようフィードバック制御を行うには、連続分析不可能なロガ強度のような回転摩耗試験ではタイムラグもあり、同一炭種ロット内でも変化が生じる現状からも、安定的かつ量産を考えた場合には、十分な制御因子にはならず、常時安定した品質確保は難しいのが現状である。

【0005】 本発明では、石炭を製鉄用コークス炉で完全乾留させかつ急冷させた際に生じる200ミクロン以下のコークス微分を水中で攪拌させ、コークス粉気孔部に十分水を内部まで含浸させ、含浸水分が10～20%の範囲になるよう分離したものを主原料とし、また副原料として、流動度が2から3程度になるように1種類以上の石炭を50ミクロン以下に粉碎したものに、石炭系重質油（好ましくは比重1.15以上）、特に粘性を80℃で50cp以下になるように事前にベンゼン、トルエン、キシレンのような軽質分を除去したものをカーボン重量に対し10～30%程度添加し、80℃以上で混合させ十分石炭表面に付着させる。この混練した石炭粉を前記主原料に重量比20～40%の範囲で添加混合する。混合温度は60℃程度、石炭系重質油の粘度が100～500cpになる温度が望ましい。この結果、主原料表層及び気孔内に重質油炭を付着させた0.5～2mmの平均径の2層構造体の混合炭が得られる。この2層構造体を60℃に保持しつつ、成形機に投入し、好ましくは押し出し成形機により、5～10mmの平均径の形状に成形する。この成形原料は800～900℃の温度範囲に昇温され、窒素雰囲気状態、水蒸気を1～2kg/kg-成形炭の範囲で投入したロータリーキルンのような連続処理可能な加熱炉に装入され、炭化賦活処理が同時に行われて活性コークスが製造される。

【0006】本発明において、前述のように冷間強度（ドラムインデックス50rpm時）80%以上となる完全乾留したコークスを乾式で急速冷却後、水含浸させた微粉の主原料と副原料として融着しやすい流動度2から3の石炭の表面に重質油膜を形成させた状態のものを混合させることにより、主原料の高強度部を均一分散でき、基幹強度向上に寄与するとともに、表層気孔部の水分を保持したまま副原料が表層を覆うため、炭化賦活時に気孔内部の細孔成長を促進するとともに、表層強度脆弱部の気孔間の架橋促進により、内部吸着能向上、表層強度向上を両立することができる。従来の予備乾留による半生コークスの利用では、揮発分ばらつきによる炭化賦活時の強度バラツキ、歩留りに影響をおよぼしたり、混練成形時の水分・油分の同時混練では、石炭と水分の疎水性から、コークスは、添加両者とも付着が十分でなく、これにより十分な分散が不可能となり、均一な品位、バラツキの少ない製品製造が困難となっていたが、本発明はかかる点を画期的に改善している。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】本発明の製造プロセスの構成例を図1に示す。図1で原料となる石炭1を粉砕機3で粉砕し、コークス炉4へ3mm以下の径のものが85%以上含む石炭を装入する。石炭系重質油2と混練するための混練機7へは、50ミクロン程度に粉砕した石炭粉を装入する。粉砕においては、水分が10%以下になるように調整するのが望ましい。コークス炉4へ装入された石炭は、冷間強度が発現するように数炭種以上を配合調整する。乾留には、完全にガスが出ない状態になってから系外に排出させ、乾式の冷却塔5に投入し、200℃程度まで急冷させ200ミクロン程度の微分コークス粉を発生させ、水分含浸槽6へ導入し、含浸水分が10～20%の範囲になるように、滞留時間を制御する。また、粉砕機3で50ミクロン以下に粉砕された石炭粉を流動度が2～3の範囲になるように、数炭種以上を配合し、この石炭粉に石炭系重質油をカーボン量に対し10～30%程度添加するよう、石炭粉と、石炭系重質油2を混練機7へ導入する。その際、十分に石炭表面に重質油がなじみかつ含浸するよう重質油粘度を50cp以下、望ましくは、10cpにし、均一に表面コーティングさせかつ表面に油分の一部が含浸するよう温度を保持しつつ滞留時間を一定時間確保する。これら、水分含浸槽6で混練されたものと混練機7で十分混練されたものを混練機8に導き、付着しやすいよう重質油粘度を100～500cpの範囲になるように保温し混練する。この混練されたものを、押し出し成形機9で10～20mm径の円柱状に成形し、成形原料を製造する。成形原料の炭化賦活を行うため、加熱炉10の炉内温度を800～900℃の範囲にし、更に窒素雰囲気にするために窒素12、及び賦活促進剤となる蒸気11を1～2kg/kg投入混練炭の範囲で同時に加熱炉に投入し、かかる加熱炉に成形原料を

導入する。内部の水分の反応が促進し、油分が固化するまで加熱炉10内に約1時間程度滞留させた後製品として系外に排出する。

【0008】本発明の方法により得られる活性コークスは、後述の方法により測定した摩耗強度95%以上、 $SO_x$ 吸着30mg/g以上、硫安存在下での脱硝率30%以上、粉化率0.1%以上と大型脱硫脱硝設備で十分耐えうる高強度、高吸着能を有するものである。

#### 【0009】

#### 10 【実施例】

（実施例）コークス冷間強度（ドラムインデックス）83%になるように瀝青炭、亜瀝青炭を配合して乾留後排出し、固体温度が200℃になるように窒素ガスで冷却させ、発生する平均径150ミクロン、VM0.6%のコークス粉を図1に示した水分含浸槽6に装入し、その含浸水分が15%になったものを主原料にした。また瀝青炭を流動度2.5になるよう配合し、40ミクロンに粉砕した。その粉砕した石炭粉に80℃に加温した石炭系ピッチを混練機、望ましくは、スクリュウニーダーに挿入し、約15分混練し平均径を0.5～2mm、望ましくは10ミクロン以下を0になるようにしたものを副原料とした。その際、混練機7は、スチーム等で保温し80℃に保った。これら主原料と副原料を重量比60：40の割合で、60℃に保温した混練機8、望ましくは攪拌効果の高いピン型の混練機に導入し、混練炭の平均径が1mmで40ミクロン以下がなくなるように約10分間滞留時間を確保した後、成形機9、望ましくはディスク型ペレタイザーに挿入し、径9mm、長さ15mmに成形形状を整えた。成形された石炭を窒素雰囲気、温度850℃、蒸気1kg/kg一成形炭の状態のロータリーキルンに導き約6.0分滞留させ、活性コークスを製造した。得られた活性コークスは、脱硫率85%、脱硝率40%、粉化率0.04%、摩耗強度97%の脱硫脱硝用活性コークスとして非常に優れた性能を有していた。また、炭化賦活炉での処理歩留まり99.7%であった。

【0010】上記摩耗強度、脱硫脱硝率、粉化率は次のような方法により測定した。

〈摩耗強度〉JIS-M-8801に記載されているロガ試験方法測定装置を用い、3mm以上の試料30gを装入し、回転ドラムを1000回転（50rpm）させた後、3mm以上の篩で残ったものの割合で表示した。

〈脱硫脱硝率〉管状のガラス管（内径30mm）試験装置に活性コークス20gを充填し、温度130℃、 $SO_x$ 150ppm、 $NO_x$ 200ppm、アンモニア200ppm、酸素15%、水分10%、残りが窒素である試験ガスを1000cc/minで6時間通風させ、出口での $SO_x$ 、 $NO_x$ の濃度から除去率、吸着量を計測した。

〈硫安下粉化率〉上記脱硫脱硝率計測時の試験ガス、試験装置を用い活性コークスを約2週間暴露させ、水溶液にいれ攪拌後、活性コークスのみを窒素流通下、400

℃で再生加熱した後3mmの篩で重量を測定しその篩下量から算出した。

(比較例) 実施例で用いた副原料の石炭を1000ミクロンに粉碎し、800℃、酸素5%の加熱炉に挿入し、約5秒滞留させたものを主原料とし、副原料として強粘結炭、軟ピッチおよび水を同時混練したものをロガ強度指数(JIS-M-8801-1957)25%になるように、主原料の重量に対し35%配合した。この配合したものをディスクペレタイザーで10mm径、15mm長さの円柱状に成形し、ロータリーキルンにて850℃、30分乾留し、縦型の加熱炉であるニコルス炉にて約2時間昇温、蒸気賦活、冷却を行い活性コークスを製造した。得られた活性コークスは、脱硫率75%、脱硝率35%、粉化率0.1%、摩耗強度95%であり、炭化賦活炉での処理歩留まりは96.0%であった。本発明が従来法に比べ省プロセスかつ高性能を発揮できる活性コークスであることがわかる。

【0011】

【発明の効果】本発明の方法によれば、完全乾留コークス化した堅牢なコークスを主原料に用いることにより、活性コークスの基幹強度を保持し、石炭系重質油と石炭微粉への十分なコーティングにより主原料への十分な接

着を可能とし、内部細孔促進、表層強度の強化を両立でき、石炭性状変化への柔軟性向上による原料弾力性の大幅拡大、炭化賦活工程の簡略が可能となり、設備投資も大幅に抑制可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で使用する活性コークス製造プロセスである。

【符号の説明】

- 1…原料
- 2…石炭系重質油
- 3…粉碎機
- 4…コークス炉
- 5…乾式冷却塔
- 6…水含浸槽
- 7…混練機
- 8…混練機
- 9…成形機
- 10…加熱炉
- 11…蒸気
- 12…窒素
- 13…製品

【図1】

